

## ЗАТУХАНИЕ НЕСТАЦИОНАРНЫХ НУТАЦИЙ В ДВУХУРОВНЕВЫХ СПИНОВЫХ СИСТЕМАХ

Г. Г. Федорук

Научно-исследовательский институт прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко  
220064, Минск, Беларусь

Поступила в редакцию 9 августа 1996 г.

Экспериментально исследуется затухание нестационарных ЯМР-нутацй в двухуровневой спиновой системе с однородным уширением линии. Нутационные сигналы ЯМР для протонов в глицерине изучались при  $10 \leq \omega_1 T_2 \leq 150$ , где  $\omega_1 = \gamma H_1$ ,  $\gamma$  — гиромагнитное отношение,  $H_1$  — амплитуда магнитной компоненты радиочастотного поля,  $T_2$  — время поперечной релаксации. Установлено, что в условиях сильного поля ( $\omega_1 T_2 \gg 1$ ) скорость затухания нутацй не зависит от  $\omega_1$  и количественно описывается моделью Блоха. Полученные данные сопоставляются с результатами по неблоховскому (зависящему от  $\omega_1$ ) затуханию ЭПР-нутацй в кварце [1].

### 1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время процессы затухания нестационарных нутацй в двухуровневых спиновых системах привлекли внимание в связи с проверкой справедливости уравнений Блоха в сильнополевом пределе [1, 2]. С аналогичной целью исследуются также другие явления (спад свободной индукции, эхо, выжигание провалов и т. д.), составляющие основу когерентной резонансной спектроскопии (см. работы [1–3] и ссылки в них).

Нестационарные осцилляции (осцилляции Раби или нутацй) являются простейшим когерентным динамическим эффектом в спектроскопии квантовых систем, используемым в ЯМР, ЭПР и оптическом резонансе [1, 4, 5]. Данный эффект наблюдается на временном интервале, коротком по сравнению с временами релаксации, и отражает установление нового стационарного состояния после скачкообразного (неадиабатического) включения резонансного взаимодействия интенсивного электромагнитного поля с равновесной квантовой системой. Частота осцилляции является мерой связи квантовой системы с полем, а их затухание содержит информацию о дефазированных и релаксационных процессах, протекающих в присутствии воздействующего электромагнитного поля. Эти процессы обычно описываются в рамках модели Блоха феноменологическими временами поперечной ( $T_2$ ) и продольной ( $T_1$ ) релаксации.

Впервые нестационарные нутацй наблюдались около 50 лет назад в ЯМР [6] и 20 лет спустя в оптическом резонансе и ЭПР, а затем в многофотонных резонансах (см. ссылки в [1]). Тем не менее до настоящего времени справедливость модели Блоха в сильнополевом пределе нутационного режима не имеет экспериментального подтверждения. Это связано с трудностями регистрации нестационарного сигнала во время действия импульса возбуждающего поля, приводящими к узкому диапазону допустимых воздействий и ограниченными возможностями наблюдения неискаженного затухания нутацй, маскируемого неоднородностями воздействующих полей. Наблюдавшееся более быстрое, чем блоховское, затухание нутационного сигнала обычно связывалось

с неоднородностями возбуждающего поля в объеме образца [4–7]. Чтобы преодолеть это ограничение, для изучения релаксации в присутствии возбуждающего поля иногда применяют более сложные модификации нутационных экспериментов («вращательное» эхо [4, 5], двухимпульсная запаздывающая нутация [8]), позволяющие дефазировку, вызванную неоднородностями возбуждающего поля, сделать обратимой. Однако время распада этих сигналов превышает время поперечной релаксации, определяющее затухание нутаций [5].

Экспериментальные результаты по количественному изучению свойств затухания переходных нутаций, не искаженных неоднородностями переменного возбуждающего поля, до недавнего времени отсутствовали [1]. Такие исследования, выполненные в двухфотонном ЭПР [1] в кварце для спиновых систем с неоднородным уширением линий, обнаружили расхождения экспериментальных результатов с предсказаниями модели Блоха: измеренная скорость затухания нутаций оказалась более быстрой и линейно зависящей от амплитуды возбуждающего поля. Причина такого поведения пока не установлена. Ее нахождение имеет принципиальное значение, поскольку на уравнениях Блоха базируется современная теория резонансного взаимодействия излучения с веществом. В [1] высказано предположение, что аномальное (неблоховское) затухание является свойством истинно однородных квантовых систем, эффективная ширина спектральной линии которых наряду с внутренним временем  $T_2$  характеризуется членом, зависящим от амплитуды воздействующего поля. В настоящей работе с целью проверки справедливости модели Блоха в сильнополевом пределе экспериментально изучено затухание переходных нутаций для двухуровневой спиновой системы с однородным уширением спектральной линии. Эксперименты выполнены в ЯМР для протонов в глицерине.

## 2. ПРЕДСКАЗАНИЯ МОДЕЛИ БЛОХА

Решение уравнений Блоха в сильнополевом приближении Торри [4, 6] ( $\omega_1 \gg 1/T_2$ ,  $1/T_1$ ) для  $v$ -компоненты нестационарной нутации (сигнала поглощения) имеет вид

$$v = v_0 \frac{\omega_1}{\Omega} \exp \left[ - \left\{ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{2} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \left( \frac{\omega_1}{\Omega} \right)^2 \right\} t \right] \sin \Omega t, \quad (1)$$

где  $t > 0$ ,

$$\Omega = \sqrt{\omega_1^2 + (\omega_0 - \omega)^2}, \quad (2)$$

$v_0$  — равновесное значение разности населенностей,  $\omega_1 = \gamma H_1$  — частота Раби,  $\gamma$  — гиромагнитное отношение,  $\omega$  и  $H_1$  — соответственно частота и амплитуда магнитной компоненты радиочастотного (РЧ) поля,  $\omega_0$  — резонансная частота квантовой системы.

При резонансном ( $\omega = \omega_0$ ) возбуждении спиновой системы с  $T_1 = T_2$  регистрируемые сигналы должны, согласно (1), описываться соотношением

$$v = v_0 \exp \left( - \frac{t}{T_2} \right) \sin \omega_1 t. \quad (3)$$

Из (3) видно, что затухание нутаций определяется только временем  $T_2$  и не должно зависеть от величины воздействующего РЧ-поля.

Благодаря простоте этот случай удобен для проверки предсказаний модели Блоха в сильнополевом пределе. С другой стороны, экспериментальное изучение данной ситуации позволяет также одновременно проверить гипотезу авторов работы [1] о зависимости затухания нутаций от амплитуды воздействующего поля. В соответствии с этой гипотезой время затухания нутаций  $\tau$  однородной линии должно зависеть от величины воздействующего поля следующим образом:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{T_2} + 2\beta\omega_1, \quad (4)$$

где  $\beta$  — безразмерный параметр, равный 0.021–0.033 (согласно эксперименту в ЭПР на парамагнитных центрах в кварце [1]),  $\tau$  — время спада амплитуды экспоненциально затухающей нутации в  $e$  раз. Описанные ниже экспериментальные исследования были направлены на достижение условий, достаточных для проверки как модели Блоха, так и указанной гипотезы.

### 3. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Выбор ЯМР обусловлен более длинными по сравнению с ЭПР и оптическим резонансом временами релаксации. Эксперименты проводились на ЯМР-спектрометре с частотой 14.4 МГц при комнатной температуре. Нестационарные нутации формировались импульсным изменением амплитуды РЧ-поля. Модулятор обеспечивал получение РЧ-импульсов с ослаблением в закрытом состоянии не менее 70 дБ. Импульсы поступали на усилитель мощности с высокочастотным контуром, корректирующим спектральный состав импульса при времени нарастания около 7 нс. С выхода усилителя импульсы через аттенюатор подавались на РЧ-мост. Регистрация сигналов во время действия РЧ-импульса требовала хорошего согласования РЧ-тракта (60–80 дБ). Сигнал разбаланса моста, обусловленный взаимодействием РЧ-поля со спиновой системой, после усилителя поступал на фазочувствительный детектор с постоянной времени около 3 мкс.

Уменьшение влияния неоднородностей радиочастотного поля достигалось понижением коэффициента заполнения измерительной катушки до 0.0025 за счет уменьшения объема образца до 3 мм<sup>3</sup>. Потеря отношения сигнал/шум, вызванная уменьшением объема образца, частично компенсировалась применением когерентного цифрового суммирования сигналов. В целом выбирался компромисс между однородностью возбуждающего поля, временем эксперимента и достижимым отношением сигнал/шум. Контроль неоднородности поля  $H_1$  в образце осуществлялся по форме сигнала двухимпульсной запаздывающей нутации [8], а также по наблюдению неэкспоненциального затухания нутаций.

Как известно [4, 6], пространственная неоднородность поляризуемого магнитного поля  $\Delta H$  может приводить к трансформации нутаций к форме, описываемой функцией Бесселя нулевого порядка, и в силу этого может являться причиной их дополнительного затухания. В реализованной нами экспериментальной ситуации  $\gamma\Delta H < 1/T_2$  и влияние неоднородного уширения было несущественным. Это контролировалось по времени затухания сигнала свободной индукции и по форме начального участка нутаций.

В качестве двухуровневой системы с однородным характером уширения выбраны протоны в глицерине ( $T_1 \approx T_2$ ). Релаксационные параметры этой системы хорошо изу-

чены [4, 9], и к тому же для нее впервые Торри наблюдал нутации [6]. При комнатной температуре и при используемой рабочей частоте ( $\omega_0/2\pi = 14$  МГц) для протонов в глицерине  $T_1 = 3.2 \cdot 10^{-2}$  с [9]. Достигнутые в описываемых ниже экспериментах однородности внешних полей позволяли в течение указанного промежутка времени регистрировать сигналы нутаций, практически не искаженные неоднородностями. При этом при максимальной РЧ-мощности частота нутаций составляла около  $2\pi \cdot 0.8$  кГц и более чем в 150 раз превышала  $1/T_2$ , что в достаточной степени соответствует сильнополовому режиму ( $\omega_1 T_2 \gg 1$ ).

#### 4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сигналы нестационарных нутаций регистрировались при резонансном возбуждении спиновой системы ( $\omega = \omega_0$ ). Контроль точной настройки резонанса осуществлялся по частоте наблюдаемых осцилляций, минимальное значение которой соответствовало резонансу. Длительность РЧ-импульса составляла 30 мс, период следования импульсов равнялся 500 мс, и проводилось 128 усреднений сигнала. Типичная осциллограмма регистрируемого сигнала представлена на рис. 1. Радиочастотный импульс включался при  $t = 0$ . Как видно, наблюдаемый сигнал хорошо описывается формулой (3) при  $\omega_1 = 2\pi \cdot 107$  Гц и  $T_2 = 32$  мс (пунктирная кривая). Смещение вверх начального участка регистрируемого сигнала от теоретического связано с дрейфом нулевой линии во время действия РЧ-импульса, обусловленным неидеальным согласованием РЧ-моста. Это смещение возрастало с увеличением РЧ-мощности, но оно не влияло на амплитудные свойства нутаций и учитывалось при обработке результатов.

На рис. 2 приведено затухание нутаций при двух различных значениях амплитуды воздействующего РЧ-поля. Приведенные данные показывают, что в обоих случаях затухание нутаций происходит по экспоненциальному закону с характеристическим временем  $\tau$ , близким к  $T_2$  для исследуемой системы.

Зависимость времени затухания нестационарных нутаций от величины воздействующего РЧ-поля представлена на рис. 3. Эти данные показывают, что время затухания

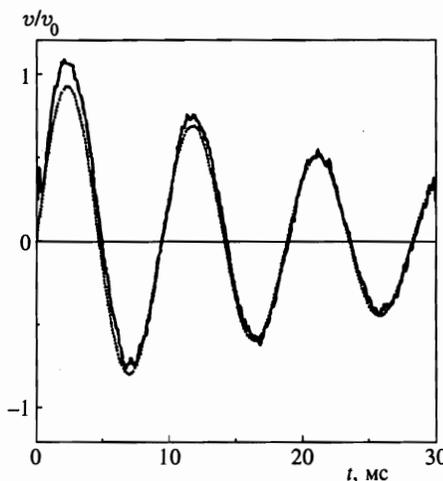


Рис. 1. Сигнал нестационарной нутации, зарегистрированный при  $\omega_1 = 2\pi \cdot 107$  Гц и  $\omega - \omega_0 = 0$ . Пунктирная кривая получена из формулы (3) при  $T_2 = 32$  мс

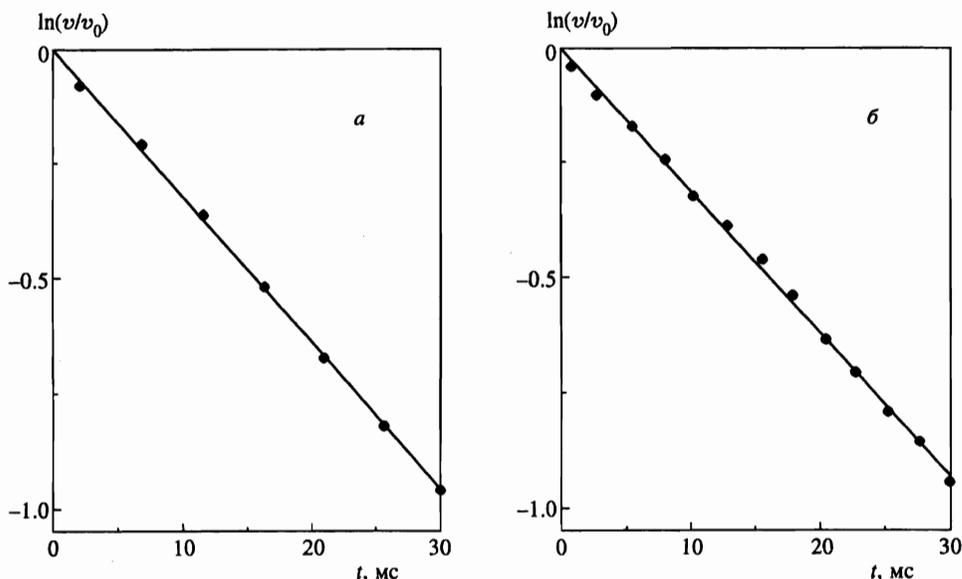


Рис. 2. Зависимость амплитуды нутационных сигналов от времени при  $\omega_1 = 2\pi \cdot 107$  Гц (а) и  $\omega_1 = 2\pi \cdot 426$  Гц (б). Сплошные линии — аппроксимация экспериментальных точек экспонентой

нутаций при  $\omega_1 T_2 < 20$  немного (около 10%) увеличивается с ростом  $H_1$ . Данный эффект обусловлен временной нестабильностью поляризующего магнитного поля, приводящей к изменению частоты нутаций (см. (2)) за счет изменения в ходе эксперимента величины  $\omega_0 - \omega$ . Усреднение сигнала с различающимися частотами приводит в процессе когерентного суммирования к отмеченному уменьшению  $\tau$ . С ростом  $H_1$  влияние нестабильности поляризующего магнитного поля в соответствии с (2) уменьшается и при  $\omega_1 T_2 > 20$  пропадает. Как видно из рис. 3, в интервале  $20 < \omega_1 T_2 < 106$  время затухания нутаций остается неизменным и равным  $33.0 \pm 1.5$  мс. Это значение совпадает с известным для протонов в глицерине временем релаксации  $T_2$  [9], и поэтому можно утверждать, что в выполненном эксперименте в указанном интервале изменения амплитуды РЧ-поля влияние неоднородности этого поля незначительно. Данный интервал соответствует сильнополевому воздействию, в силу чего полученные данные позволяют сделать вывод, что затухание нутаций в пределах точности эксперимента (5%) не зависит от амплитуды возбуждающего поля и описывается моделью Блоха. Дальнейшее увеличение  $H_1$  ( $\omega_1 T_2 > 106$ ) приводит к ускорению затухания нутаций (эти данные на рис. 3 не изображены). Это затухание становилось неэкспоненциальным и было вызвано неоднородностями РЧ-поля.

Отметим, что измеренное в эксперименте Торри [6] время затухания нутаций в образце глицерина объемом  $1.5 \text{ см}^3$  составляло около 11 мс и было обусловлено неоднородностями РЧ-поля.

В соответствии с гипотезой Боскаино с соавторами [1] время затухания нутаций однородной линии должно зависеть от амплитуды действующего электромагнитного поля. Предсказываемая этой гипотезой (формула (4))  $\omega_1$ -зависимость времени затухания нутаций изображена на рис. 3 штриховой линией. В предположении универсально-

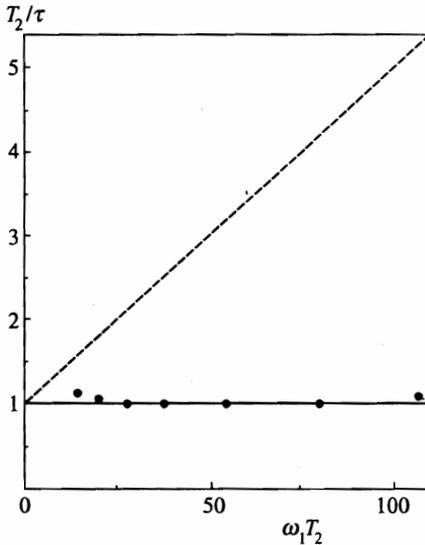


Рис. 3. Зависимость времени затухания нутаций от частоты Раби. Точки — эксперимент. Сплошная линия — модель Блоха. Штриховая линия получена из соотношения (4) при  $\beta = 0.021$

сти характера указанной зависимости для двухуровневых квантовых систем сопоставление данных, полученных в ЭПР для парамагнитных дефектов в кварце [1] и в ЯМР для протонов в глицерине, показывает, что они количественно не коррелируют. Величина параметра  $\beta$  в случае справедливости соотношения (4) для затухания нутаций протонов должна быть не менее чем в  $10^2$  раз меньше этой величины, измеренной для ЭПР-нутаций в кварце. В этом случае определение численного значения малой ( $< 10^{-4}$ ), но все же ненулевой величины  $\beta$  требует повышения точности измерения параметров затухания нутаций протонов. С другой стороны, совпадение времени затухания нутаций протонов со значением  $T_2$  позволяет сделать вывод о том, что для данной квантовой системы  $\beta = 0$ . Это означает, что затухание в двухуровневых спиновых системах с  $T_2 \approx T_1$  описывается моделью Блоха, и, следовательно, гипотеза о  $\omega_1$ -зависимости эффективной ширины однородной спектральной линии не находит экспериментального подтверждения. В такой ситуации локализация причины наблюдавшегося аномального (неблоховского) затухания ЭПР-нутаций в кварце может быть достигнута, в частности, изучением  $\omega_1$ -зависимости затухания нутаций в этом объекте в однофотонном режиме (чтобы исключить особенности двухфотонного режима изучения нутаций). Важно также выявление специфики нутационного процесса, обусловленной динамикой квантовых систем в присутствии сильного возбуждающего поля при различающихся  $T_2$  и  $T_1$ .

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере ЯМР протонов в глицерине ( $T_2 \approx T_1$ ) установлено, что скорость затухания нестационарных нутаций не зависит (с точностью 5%) от амплитуды воздействующего электромагнитного поля до значений  $\omega_1 T_2 \approx 110$ . Это позволяет сделать вывод о справедливости для однородно уширенных двухуровневых спиновых систем модели Блоха в сильнополевом пределе ( $\omega_1 T_2 \gg 1$ ). Полученные данные не интерпретированы в пользу гипотезы [1] о зависимости эффективной ширины однородной линии от

амплитуды воздействующего переменного поля  $H_1$  в силу того, что величина  $\beta$ , отражающая степень влияния  $H_1$  на скорость затухания нутаций, оказалась не менее чем в  $10^2$  раз меньше величины  $\beta$ , измеренной для ЭПР-нутаций в кварце. Это указывает на возможную связь неблоховского затухания нутации со спецификой квантовых систем при  $T_2 \neq T_1$ , в силу чего проблема интерпретации  $\omega_1$ -зависимости скорости затухания нутаций в кварце [1] остается открытой и требует дальнейших экспериментальных исследований.

Выражаю благодарность И. З. Рутковскому и В. С. Кузьмину за обсуждение результатов.

Работа частично поддержана Фондом фундаментальных исследований Республики Беларусь.

### Литература

1. R. Boscaino, F. M. Gelardi, and J. P. Corb, Phys. Rev. B **48**, 7077 (1993).
2. В. С. Кузьмин, ЖПС **63**, 229 (1996).
3. В. С. Малиновский, ЖЭТФ **108**, 1907 (1995).
4. А. Абрагам, *Ядерный магнетизм*, Изд-во иностр. лит., Москва (1963).
5. Р. Шумейкер, в сб. *Лазерная и когерентная спектроскопия*, пер. с англ. под ред. В. С. Летохова, Мир, Москва (1982), с. 235.
6. Н. С. Torrey, Phys. Rev. **76**, 1059 (1949).
7. T. E. Orłowski and A. H. Zewail, J. Chem. Phys. **70**, 1390 (1979).
8. В. С. Кузьмин, А. П. Сайко, Г. Г. Федорук, ЖЭТФ **99**, 215 (1991).
9. А. А. Вашман, И. С. Пронин, *Ядерная магнитная релаксационная спектроскопия*, Энергоатомиздат, Москва (1986), с. 100.